



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 48 639.5

Anmeldetag: 18. Oktober 2002


Anmelder/Inhaber: Ticona GmbH, Kelsterbach/DE

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur kombinatorischen Herstellung von Mischungen sowie deren Verwendung

IPC: B 01 F 15/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



...ust

Beschreibung

- 5 Verfahren und Vorrichtung zur kombinatorischen Herstellung von Mischungen sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine zur Durchführung dieses Verfahrens angepasste Vorrichtung zur kombinatorischen Herstellung
10 von Mischungen von chemischen Verbindungen, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffmischungen, die zur Hochdurchsatz-Screening geeignet sind.

Zur Herstellung von Mischungen chemischer Verbindungen sind bereits eine
15 Reihe von automatisch arbeitenden Vorrichtungen entwickelt worden. So wird in der US-A-4,595,496 eine Vorrichtung zur kontrollierten Beschickung einer Apparatur für die Flüssigkeitschromatographie beschrieben, bei der die aufzutragenden Flüssigkeiten in einzelnen Vorratseinrichtungen vorgelegt werden und über Zuleitungen und eine Pumpe der Chromatographiesäule
20 zugeführt werden. Die Zuführung erfolgt mittels einer Pumpe. In jeder Zuleitung ist ein Ventil vorgesehen, dass selektiv und periodisch aktiviert wird. Damit ist es möglich, die durch den Betrieb der Pumpe hervorgerufenen Schwankungen in der Förderleistung der zugeführten Mischung abzuschwächen.

25 Der Einsatz von hochautomatisierten, kombinatorischen Methoden zur Prüfung von Substanzen auf ihre Wirksamkeit ist fester Bestandteil der Pharma- und Pflanzenschutzforschung. Dabei bezieht sich der Begriff Kombinatorik im allgemeinen auf die Herstellung einer Vielzahl von chemisch unterschiedlichen Verbindungen oder Mischungen und die anschließende schnelle Prüfung
30 dieser Substanzbibliotheken auf eine oder mehrere Eigenschaften. Da sich mit diesen Methoden neben weiteren Vorteilen vor allem eine starke Beschleunigung des Probendurchsatzes erzielen lässt, wird dafür synonym auch der

Begriff Hochdurchsatz-Screening verwendet. Mit diesen Methoden lassen sich beispielsweise in der Wirkstoffforschung pro Tag mehrere 10.000 Substanzen auf ihre Wirksamkeit überprüfen. Der Einsatz von kombinatorischen Methoden wird beispielsweise beschrieben von Lowe, JCS Reviews, 309-317 (1995), 20
5 N.K. Terrett, Combinatorial Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1998, Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity in Drug Discovery (Hrsg.: E. M. Gordon, J. F. Kerwin), Wiley, New York 1998.

10 In der letzten Zeit finden diese Methoden der kombinatorischen Chemie und des Hochdurchsatz-Screenings zunehmend Aufmerksamkeit in der Materialwissenschaft, beispielsweise bei der Entwicklung von optischen Funktionsmaterialien oder dem Auffinden neuer Katalysatoren. Ein Überblick über diese neueren Entwicklungen findet sich beispielhaft in dem Artikel von B. Jandeleit, D.J. Schäfer, T.S. Powers, H.VV. Turner, W.H. Weinberg in
15 Angewandte Chemie 1999, 111, 2648-2689.

Bisher haben auf dem Gebiet der Formulierungen, und hier insbesondere der Polymerformulierungen, kombinatorische Methoden kaum Eingang in Forschung und Entwicklung gefunden.

20 Die bisher beschriebenen Ansätze zur Herstellung und Ausprüfung von Substanzbibliotheken, auch für Polymere oder Polymerformulierungen, beruhen auf diskreten, räumlich getrennten Behältnissen (Kompartimenten), in denen die Mischungen hergestellt und anschließend geprüft werden.

25 In der US-A-5,985,356 werden die Herstellung und das Screening von unterschiedlichen anorganischen oder organischen Materialien beschrieben. Darin wird auch die Copolymerisation von Styrol mit Acrylnitril in Toluol in einer Anordnung bestehend aus Kompartimenten mit einer Größe von 3x3x5 mm
30 beschrieben. Dies bedingt aufwendige Vorrichtungen zur exakten Dosierung von Monomeren und Initiator.

Die WO-A-99/52,962 beschreibt eine Methode zur Herstellung von alternierenden Copolymeren. Dabei wird beispielsweise systematisch in einer Anordnung von 8 mal 14 Reaktionskolben jeweils die Diol- und die Dicarbonsäure-Komponente variiert und die erhaltenen Copolymeren werden hinsichtlich ausgewählter Eigenschaften untersucht.

Die WO-A-00/40331 beschreibt eine Vorrichtung und eine kombinatorische Methode zum Auffinden von Katalysatoren und Polymeren. Dabei kommt eine Apparatur zur Polymerisation von Monomeren in parallel angeordneten Reaktoren zum Einsatz.

In einem Diskussionspapier des National Instituts of Standards and Technology (M.R. Nyden, J.W. Gilman, Proceedings, Fire Retardant Chemicals Association, March 12-15, 2000, Washington, DC, 1-5 pp, 2000) findet sich ein Hinweis auf die kontinuierliche Herstellung von Polymerformulierungen. (Internet-Adresse: <http://fire.nist.gov/bfrlpubs/fire00/PDF/f00017.pdf>).

In dieser Publikation wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung und Ausprüfung von Polymerformulierungen mit Flammschutzmitteln diskutiert, wozu eine Anlage bestehend aus einer rechnergesteuerten, gravimetrischen Feststoffzufuhr und einem nicht näher spezifizierten Extruder vorgeschlagen wird. Die Anordnung soll Polymere mit Flammschutzadditiven in vorab programmierten Konzentrationen extrudieren, die anschließend on-line analysiert und hinsichtlich Brandverhalten geprüft werden.

Die Konzentrationsvariation des Flammschutzadditivs soll deterministisch über die rechnergesteuerte, gravimetrische Dosiereinheit in vorab festgelegten Konzentrationsschritten erfolgen, ohne Abdeckung des kompletten Phasenraumes.

Ein Phasenraum beinhaltet alle theoretisch möglichen Zusammensetzungen eines Mehrkomponentensystems. Er lässt sich als ein mehr-dimensionaler Raum mit orthogonalen Koordinaten darstellen, welche die Konzentrationen der die Mischung ausmachenden Komponenten angeben. Bei einer Mischung aus beispielsweise fünf Komponenten ist ein Punkt im fünf-dimensionalen Phasenraum durch die Angabe der Konzentrationen der fünf Komponenten eindeutig festgelegt.

Phasenräume lassen sich nur mit einer bestimmten Genauigkeit abbilden. Da jedes Mehrkomponentensystem unendlich viele Zusammensetzungen aufweist, muss in der Praxis mit einer begrenzten Kompositionsgenauigkeit gearbeitet werden. Je höher die Kompositionsgenauigkeit gewünscht wird, desto mehr Mischungen mit unterschiedlicher Konzentration müssen hergestellt werden.

Bisher sind keine Verfahren bekannt, bei der Herstellung von Mischungen den kompletten Phasenraum oder ausgewählte Teile des Phasenraumes mit einer vorgegebenen Auflösung abzudecken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein solches Verfahren und eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung anzugeben.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Hochdurchsatz-Screening für Mehrkomponentenformulierungen (mindestens zwei Komponenten) bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens, mit dem in einfacher Weise die Kompositionsgenauigkeit von Mischungen gezielt eingestellt werden kann, um den apparativen und zeitlichen Aufwand für eine gegebene Aufgabe zu minimieren.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Mischungen aus mindestens zwei Komponenten umfassend die Schritte:

- a) Vorlage der einzelnen Komponenten in Vorratsgefäßen
- b) Zuleitung jeder einzelnen Komponente mittels einer Fördereinrichtung für diese Komponente zu einer Mischeinrichtung,
- c) Variation der Förderleistung mindestens einer Fördereinrichtung derart, dass diese Förderleistung periodisch zwischen einem unteren und einem oberen Grenzwert schwankt, und
- d) Vermischen der einzelnen Komponenten in der Mischeinrichtung.

Die Lösung der obengenannten Aufgaben wird beispielhaft für ein System mit n Komponenten anhand des in Figur 1 dargestellten Schemas beschrieben.

Die Komponenten 1 bis n befinden sich in den Vorratsbehältern C_1 bis C_n , wobei die Komponente i im Behälter C_i ist. Die Behälter C_i sind jeweils über eine Fördervorrichtung (z.B. einer Pumpe) P_i mit einer Mischeinrichtung (nachstehend auch als „Mischer“ bezeichnet) verbunden. Am Ausgang des Mixers kann die fertige Mehrkomponentenmischung weiterverwendet werden.

Zur Abdeckung des gesamten Phasenraumes wird die Förderleistung $FL(t)$ ($FL(t) = dV/dt$) [V =pro Zeiteinheit gefördertes Volumen; t =Zeit] der einzelnen Fördereinrichtungen (z.B. Pumpen) zeitabhängig gesteuert. Dabei sind alle Fördereinrichtungen einzeln steuerbar und können unterschiedlichen Funktionen $FL(t)$ folgen. Die Form der periodischen Förder-Zeit-Funktion $FL(t)$ kann eine beliebige periodische Funktion annehmen oder auch konstant sein, wobei mindestens eine dieser Förder-Zeit-Funktionen $FL(t)$ periodisch sein muss und mindestens eine dieser Förder-Zeit-Funktionen nicht pulsformig verläuft ($FL(t) < \infty$)

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lässt sich der gesamte Phasenraum einer Mischung von vorgegebenen Komponenten mit vorgegebener und beliebig großer Genauigkeit abdecken.

- 5 Mindestens die Förderleistung einer Fördereinrichtung wird periodisch variiert.

Vorzugsweise werden die Förderleistungen mehrerer Fördereinrichtungen periodisch variiert, wobei die Frequenzen der Variationen sich voneinander unterscheiden.

10

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, worin die Variation der Förderleistung einer Fördereinrichtung monoton steigend oder fallend ist und worin die Variation der Förderleistung aller weiteren Fördereinrichtungen periodisch ist.

- 15 Besonders bevorzugt ist weiterhin ein Verfahren, worin die Variation der Förderleistung mindestens einer Fördereinrichtung, vorzugsweise aller periodischen Variationen, einer Sägezahnfunktion oder einer Sinusfunktion entspricht, deren Perioden bevorzugt zeitlich konstant sind.

- 20 Ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, worin die Variation der Förderleistung mindestens einer Fördereinrichtung einer periodischen Treppenfunktion entspricht, deren Perioden und Stufenlängen bevorzugt zeitlich konstant sind.

- 25 Eine weitere besonders bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass Perioden oder Stufenlängen der Variation der Förderleistungen der einzelnen Fördereinrichtungen ganzzahlige Vielfache einer Grundperiode sind, wobei vorzugsweise das Verhältnis zweier beliebiger Perioden oder Stufenlängen der Variation der Förderleistung der Fördereinrichtungen oder wobei vorzugsweise das Verhältnis einer Periode und einer Stufenlänge der Variation der Förderleistung zweier
- 30

Fördereinrichtungen halbzahlig ist und insbesondere 0,5 oder 1,5 oder 2,5 beträgt.

Die Perioden oder Stufenlängen der Variationen der Förderleistungen der einzelnen Fördereinrichtungen betragen vorzugsweise ein ganzzahliges Vielfaches einer Grundperiode und die minimale Periode oder Stufenlänge kann beliebig gewählt werden.

Bevorzugt wird die Periode oder Stufenlänge der Variation der Förderleistungen der einzelnen Fördereinrichtungen zeitlich konstant gehalten.

Bevorzugt werden die Phasenverschiebungen der Perioden oder der Stufenlängen der Variation der Förderleistungen der einzelnen Fördereinrichtungen zeitlich konstant gehalten.

Ganz besonders bevorzugt werden die Phasenverschiebungen der Perioden oder Stufenlängen der Förderleistungen der einzelnen Fördereinrichtungen gleich null gehalten.

Besonders bewährt haben sich folgende Verfahrensmassnahmen, die einzeln oder in Kombination von einer oder mehreren dieser Massnahmen zum Einsatz kommen können:

- A) eine Fördereinrichtung wird monoton steigend oder fallend betrieben;
- B) alle weiteren Fördereinrichtungen folgen periodischen Funktionen;
- C) die Frequenzen der Fördervorrichtungen für die einzelnen Komponenten unterscheiden sich voneinander;
- D) die optimale Funktion einer Fördereinrichtung entspricht einer Sägezahnfunktion oder einer Sinusfunktion;
- E) die optimale Funktionen aller weiteren Fördereinrichtungen folgen periodischen Treppenfunktionen;

- F) die Perioden und Stufenlängen sind bevorzugt zeitlich konstant;
- G) das Verhältnis zweier beliebiger Perioden oder Stufenlängen oder das Verhältnis einer Periode und einer Stufenlänge ist bevorzugt halbzahlig (z.B. 0,5 oder 1,5 oder 2,5);
- 5 H) das Frequenzverhältnis ist proportional der angestrebten Kompositionsgenauigkeit;
- I) bevorzugt fangen alle periodischen Funktionen mit der minimalen Förderleistung an $FL(t=0) = FL_{\min}$;
- J) die Phasenverschiebung zweier beliebiger periodischer Funktionen untereinander kann ebenfalls frei gewählt werden (allerdings für den Fall der Treppenfunktion ist sie bevorzugt gleich null);
- 10 K) die maximale Förderleistung der Fördervorrichtungen (Amplitude der periodischen Funktion) relativ zueinander richtet sich nach den gewünschten Zusammensetzungen;
- 15 L) die Auflösung der Zusammensetzungen ist proportional Anzahl der eingestellten Konzentrationen zwischen dem Minimum der Dosierung und dem Maximalwert.

Die minimale Frequenz der periodischen Förder-Zeit-Funktionen $FL(t)$ kann beliebig gewählt werden, wohingegen die maximale Frequenz abhängig ist von Parametern der Apparatur, der Mischungskomponenten oder der Mischung, beispielsweise von dem zu dosierenden Medium, der Fördereinrichtung und der axialen Dispersion im Mischer.

- 25 Nach einer weiteren bevorzugten Betriebsart ist die Gesamtförderleistung aller Fördereinrichtungen zeitlich konstant.

Diese, in den Punkten A) bis L) festgestellten bevorzugten Vorgehensweisen, werden für 3 Komponenten in Figures 2a und 2b erläutert. Dargestellt sind die Förderleistungsfunktionen $FL_1(t)$ [Figur 2a)] und $FL_2(t)$ [Figur 2b)] zweier Komponenten.

Daraus ergibt sich das in Figur 3 dargestellte Phasenraumdiagramm, wobei Abszisse und Ordinate jeweils die Konzentration der einzelnen Komponenten der resultierenden Zusammensetzung darstellen.

5

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich beliebige Mischungen aus beliebigen förderbaren Medien herstellen, bevorzugt sind Mischungen aus Flüssigkeiten, förderbaren Feststoffen und/oder Gasen.

10

Bevorzugt werden Mischungen aus fluiden Feststoffen und/oder Polymerschmelzen und/oder Masterbatches hergestellt.

15

Beispiele für Komponenten der herzustellenden Mischungen sind sämtliche anorganischen oder organischen Materialien, die durch beliebige Bindungen zusammengehalten werden, beispielsweise durch Ionenbindungen, kovalente Bindungen oder durch Komplexbildung.

20

Beispiele für anorganische Materialien sind Metalle, Halbmetalle oder Metalllegierungen oder Metallsalze aber auch Metall- bzw. Halbmetalloxide, -sulfide, -sulfite, - sulfate, -phosphate oder -halogenide.

25

Komponenten der herzustellenden Mischungen können auch Keramiken sein.

Beispiele für organische Materialien sind Verbindungen, die hauptsächlich Kohlenstoff und Wasserstoff aufweisen und daneben gegebenenfalls geringere Anteile an Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und/oder anderen Elementen.

30

Dabei kann es sich um biologische Materialien oder insbesondere um nicht-biologische Materialien handeln. Neben Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, beispielsweise bis zu 500 g/mol, werden hochmolekulare Verbindungen eingesetzt, insbesondere Polymere. Neben den klassischen

organischen Materialien können auch organometallische Materialien verwendet werden.

Die Komponenten der herzustellenden Mischungen können beliebige
5 Eigenschaften aufweisen, beispielsweise elektrische Leiter (einschließlich der Supraleiter), Halbleiter oder Isolatoren bzw. thermische Leiter oder Isolatoren sein, oder diamagnetische, paramagnetische oder ferromagnetische Eigenschaften.

10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren können auch zwei oder mehrere Zuschlagstoffe gleichzeitig in variierender Konzentration in ein Screening Experiment dosiert werden. So kann beispielsweise durch simultane Variation der Konzentration der Zuschlagstoffe eine Substanzbibliothek generiert werden.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mischungen können ein (gegebenenfalls höherdimensionales) Teilvolumen des Phasendiagramms einer Mehrkomponentenmischung umfassen. Diese sind daher für ein breit angelegtes Hochdurchsatz-Screening geeignet.

20 Konzentrationsbereiche einzelner Mischungsbestandteile von kleiner 1 % können hierbei umfasst werden.

Zur Durchführung eines Hochdurchsatz-Screening können die in dem Mischaggregat kombinatorisch hergestellten Mischungen kontinuierlich in eine
25 der weiteren Verarbeitung und Prüfung zugänglichen Form gebracht werden.

Eine vorteilhafte Variation der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Mischungen aus mindestens einem thermoplastischen Polymeren und mindestens einem Zuschlagstoff, dadurch gekennzeichnet,
30 dass mindestens ein thermoplastisches Polymer kontinuierlich oder in einer Pulsfolge einem Mischaggregat zugeführt, aufgeschmolzen und mit einem oder

mehreren Zuschlagstoffen gemischt wird, wobei einer oder mehrere Zuschlagstoffe dem Mischaggregat derart in einer oder mehreren Pulsfolgen zugeführt werden, die Polymermischung kontinuierlich aus dem Mischaggregat ausgetragen und in eine der weiteren Verarbeitung und Prüfung zugänglichen Form überführt wird.

Ein weiterer Vorteil von nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Mischungen liegt darin, dass sich das kontinuierlich hergestellte Produkt leicht in beliebig große diskrete Fraktionen unterteilen lässt, während durch die Verfahren nach dem Stand der Technik durch das Verfahren selbst lediglich diskrete Fraktionen erhältlich sind, deren Eigenschaften vor der Versuchsdurchführung einzeln geplant werden müssen und die nicht in einen kontinuierlichen Produktstrom überführbar sind, auch wenn dies für bestimmte Untersuchungsverfahren vorteilhaft wäre.

15

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung des oben beschriebenen Mischverfahrens.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist gekennzeichnet durch die Elemente:

20

- i) Vorratsgefäße für jede einzelne Komponente der herzustellenden Mischung;
- ii) Mischeinrichtung zum Vermischen aller Komponenten der herzustellenden Mischung;
- iii) Leitungen für die einzelnen Komponenten, die von jedem einzelnen Vorratsgefäß zu der Mischeinrichtung führen;
- iv) in jeder Leitung für jede einzelne Komponente vorgesehene Fördereinrichtungen, deren Förderleistung individuell einstellbar ist; und
- v) Steuereinrichtung für die Fördereinrichtungen, womit die Förderleistung jeder Fördereinrichtung unabhängig voneinander geregelt wird, und womit die Förderleistung mindestens einer Förderein-

25

30

richtung periodisch zwischen einem vorbestimmten unteren Grenzwert und einem vorbestimmten oberen Grenzwert schwankend eingestellt wird.

- 5 Die Lösung der obengenannten Aufgaben wird beispielhaft für ein System mit n Komponenten anhand des in Figur 1 dargestellten Schemas beschrieben.

Die Mischung der Komponenten kann in einem beliebigen Mischaggregat hergestellt werden.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist dies ein kontinuierlicher Mischer.

Statische Mischer sind geeignet.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das Mischaggregat aus mindestens einer Schneckenmaschine.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Schneckenmaschinen

20

Extruder, besonders bevorzugt Zweisechneckenextruder verwendet.

Die Fördereinrichtungen dienen dazu, dem Mischaggregat die Komponenten der zu bildenden Mischung, beispielsweise in Form von Pulver oder Flüssigkeit oder Granulat zu zuführen, entweder in Reinform oder vorgemischt in

25

Masterbatches.

Die Zuführung des oder der Komponenten, beispielsweise von Polymeren und gegebenenfalls von weiteren Additiven, erfolgt dabei kontinuierlich.

30

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind für die Zuführung der Einzelkomponenten zum Mischaggregat die Dosierungsmethoden gemäß Stand der

Technik einsetzbar. Eine umfassende Darstellung von in der Praxis eingesetzten Dosiersystemen wurde 1989 in „Dosieren von Feststoffen (Schüttgütern)“ von Fa. Gericke herausgegeben. Ergänzend dazu ist im VDI-Bericht „Kunststoffe im Automobilbau“, Band Nr.: 4224(2000) ein aktueller Beitrag zu den üblicherweise eingesetzten Dosiersystemen enthalten. Auf diese Schriften wird Bezug genommen.

Bei der Dosierung wird unterschieden zwischen der Einstromdosierung und der Mehrstromdosierung.

10

Bei der Einstromdosierung werden die Polymere zusammen mit den Zuschlagsstoffen in den Haupteinlauf des Mischaggregats dosiert. Dazu werden Beschickungstrichter sowie Einlaufhilfen mit horizontalen oder vertikalen Schnecken verwendet.

15

Die Mehrstromdosierung wird auch als fraktionierte Dosierung bzw. Split Feed-Technik bezeichnet. Hier erfolgt die Zugabe verschiedener Bestandteile separat.

20

Ferner wird unterschieden zwischen volumetrischer Dosierung und gravimetrischer Dosierung.

25

Bei der volumetrischen Dosierung sind Schnecken für Granulat, Pulver, Faser und Schnitzel geeignete Bauarten, je nach Rieselverhalten des Schüttgutes . ausgerüstet mit sog. Auflockerern. Neben Schnecken werden für die volumetrische Dosierung von Granulat, grobkörnigem Pulver, Fasern oder Flocken auch Vibrationsrinnen oder Bandedosierer eingesetzt.

30

Als gravimetrische Dosiergeräte werden geschwindigkeitsgeregelter und gewichtsgeregelter Dosierbandwaagen, Dosierschneckenwaagen, Differential-

dosierwaagen mit Schnecke oder Vibrationsrinne und quasikontinuierliche Schüttwaagen eingesetzt.

- 5 Der Ringnutdosierer wird für die volumetrische oder gravimetrische Pulverdosierung von Kleinstmengen (ca. 10 g/h) eingesetzt, da hier Schneckendosierer versagen. Flüssige Bestandteile werden dem Mischaggregat durch i.a. volumetrisch arbeitende Dosierpumpen zugeführt.



10 Werden die Dosierpumpen mittels Differentialwaage geregelt, so ist auch bei der Zugabe von Flüssigkeiten eine gravimetrische Dosierung möglich.

Zusätzlich ist eine puls- oder rampenförmige Zugabe von Zuschlagsstoffen über weitere Dosiereinheiten möglich.

- 15 Für die pulsförmige Zugabe ist beispielsweise eine Abwurfwaage einsetzbar.

Bei der Dosierung wird unterschieden zwischen gravimetrischer und volumetrischer Zugabe.



- 20 Bei der Steuereinrichtung für die Fördereinrichtungen zur unabhängigen Regelung der Förderleistung jeder Fördereinrichtung und zur Einstellung der periodisch schwankenden Förderleistung mindestens einer Fördereinrichtung zwischen einem vorbestimmten unteren Grenzwert und einem vorbestimmten oberen Grenzwert kann eine an sich übliche Datenverarbeitungsanlage,
25 beispielsweise ein entsprechend programmierter Computer, eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Substanzbibliotheken für das Hoch-Durchsatz-Screening und andere kombinatorische Methoden.

Bevorzugt werden dazu Formkörper aus Mischungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, vorzugsweise in der Form von Folienbändern, Extrudatsträngen und aus diesen Extrudatsträngen hergestellten Granulaten.

5

Bevorzugt liegt die Mischung zum Beispiel in Form eines Extrudatstranges oder eines freitragenden Folienbandes vor, so dass diese beispielsweise durch Zerschneiden oder Stanzen des Folienbandes oder Granulierung des Extrudatstranges leicht in diskrete Fraktionen überführt werden kann, wenn dies für die nachfolgende Verarbeitung oder Untersuchung vorteilhaft ist.

10

Die hergestellte Mischung kann über einen gewissen Zeitraum oder eine gewisse Strecke nach dem Mischaggregat einer definierten Umgebung oder Behandlung oder Behandlungsstrecke ausgesetzt werden.

15

Hierbei kann die Mischung einem Klima, einem Temperaturprogramm, einer oder mehreren Flüssigkeiten, Feuchtigkeit, einem oder mehreren Gasen, einem oder mehreren Feststoffen oder Mischungen aus Flüssigkeiten und Gasen und Feststoffen, einer oder mehreren elektromagnetischen Strahlungen ausgesetzt werden.

20

Flüssigkeiten oder Feststoffe können in diesem Zusammenhang alle organischen und anorganischen flüssigen und/oder festen Stoffe und/oder biologische Lebewesen oder Substanzen sein. Eine Behandlung kann auch eine mechanische Belastung sein.

25

Die erfindungsgemäß hergestellten Mischungen sind vorteilhaft Polymerformulierungen.

Als Polymerformulierungen werden Mischungen eines Polymeren mit einem oder mehreren anderen Polymeren und/oder organischen und/oder anorganischen Zuschlagstoffen verstanden.

- 5 Die Zuschlagstoffe (nachstehend auch „Additive“ genannt) können flüssig oder fest vorliegen und in den Verarbeitungseigenschaften weit variieren.

Unter Verarbeitungseigenschaften werden beispielsweise die Viskosität, Dichte oder im Falle von Flüssigkeiten die Oberflächenspannung oder im Falle von festen Zuschlagstoffen Korngröße, Kornform, Korngrößenverteilung, Härte, Fließfähigkeit, Adhäsion oder Schüttdichte verstanden.

Die Zuschlagstoffe verleihen der Polymerformulierung die in der jeweiligen Anwendung geforderten Eigenschaften.

15

Als Beispiele für die große Zahl der im Stand der Technik bekannten Zuschlagstoffe seien beispielsweise Füllstoffe genannt, die in Kugel-, Faser- oder Plättchenform mit Abmessungen von 10 nm bis zu einigen Millimeter verwendet werden können. Sie werden hauptsächlich zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften der Polymerformulierung eingesetzt.

20

Weitere Zuschlagstoffe sind beispielsweise Lichtstabilisatoren, insbesondere Stabilisatoren gegen UV- und sichtbares Licht, Flammenschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Gleit- und Reib-Additive, Haftvermittler, Schlagzähmodifikatoren, Fließmittel, Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Säure- und Basefänger, Oxidations-Stabilisatoren.

25

Solche Zuschlagstoffe oder Additive für Kunststoffe werden beispielsweise beschrieben von H. Zweifel in: *Plastics Additives Handbook*, 5th edition, Hanser Verlag 2000, worauf Bezug genommen wird.

30

Als Zuschlagstoffe können außerdem thermoplastische und/oder nicht thermoplastische Polymere verwendet werden, insbesondere thermoplastische Polymere, so dass Blends und Polymerlegierungen mit Konzentrationsgradienten hergestellt werden.

5

Der Begriff Polymere im Sinne der Erfindung schließt grundsätzlich alle bekannten, synthetischen, natürlichen und modifizierten natürlichen Polymere ein, also thermoplastische oder duroplastische Polymere einschließlich elastomerer Polymerer.

10

Beispiele für duroplastische Polymere sind Epoxidharze, Phenolharze oder Alkydharze.

15

Besonders bevorzugt verwendet man thermoplastische Polymere, die sich durch Schmelzextrusion verarbeiten lassen.

Beispielhaft seien genannt:

Polylactone, wie Poly(pivalolacton), Poly(caprolacton);

20

Polyurethane, wie die Polymerisationsprodukte der Diisocyanate, wie zum Beispiel von 1,5-Naphthalin-diisocyanat; p-Phenylen-diisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluyl-diisocyanat, 2,6-Toluylene-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Biphenyl-diisocyanat, 4,4'-Diphenylisopropyliden-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyl-diisocyanat, Dianisidin-diisocyanat, Toluidindiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,6-Hexamethylene-diisocyanat oder 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat mit langkettigen Diolen, wie mit Poly(tetramethylen-adipat), Poly-(ethylen-adipat), Poly-(1,4-butylen-adipat), Poly-(ethylen-succinat), Poly-(2,3-butylen-succinat), Polyether diolen und/oder

30

einem oder mehreren Diolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder ein Polydiol, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und/oder Tetraethylenglykol;

Polycarbonate, wie Poly-[methan-bis(4-phenyl) carbonat], Poly-[1,1-ether bis-(4-phenyl)-carbonat], Poly-[diphenylmethan-bis-(4-phenyl)-carbonat], Poly-[1,1-cyclohexan-bis(phenyl)-carbonat];

Polysulfone, wie das Reaktionsprodukt des Natriumsalzes des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans oder des 4,4'-Dihydroxydiphenylethers mit 4,4'-Dichlorodiphenylsulfon;

Polyether, Polyketone und Polyetherketone, wie Polymerisationsprodukte des Hydrochinons, des 4,4'-Dihydroxybiphenyls, des 4,4'-Dihydroxybenzophenons oder des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons mit dihalogenierten, insbesondere difluorierten oder dichlorierten aromatischen Verbindungen vom Typ 4,4'-Dihalo-diphenylsulfon, 4,4'-Di-halo-dibenzophenon, Bis-4,4'-di-halobezoyl-benzol, 4,4'-Di-halo-biphenyl;

Polyamide, wie Poly-(4-amino-butanoat), Poly-(hexamethylen-adipamid), Poly-(6-aminohexanoat), Poly-(m-xylylen-adipamid), Poly-(p-xylylen-sebacamid), Poly-(2,2,2trimethyl-hexamethylen-terephthalamid), Poly-(meta-phenylen-isophthalamid) (NOMEX), Poly-(p-phenylen-terephthalamid) (KEVLAR);

Polyester, wie Poly-(ethylen-acetat), Poly-(ethylen-1,5-naphthalat, Poly-(1,4-cyclohexandimethylen-terephthalat), Poly-(ethylen-oxybenzoat) (A-TELL), Poly-(parahydroxy-benzoat) (EKONOL), Poly-(1,4-cyclohexyliden-dimethylen-terephthalat) (KODEL), Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat;

Poly-(arylenoxide), wie Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylen-oxid), Poly-(2,6-diphenyl-1,4phenylen-oxid);

Polyacetalhomo- und -copolymere, wie Polyoxymethylenpolymere;

Flüssigkristalline Polymere, wie die Polykondensationsprodukte aus der Gruppe der Monomeren, die besteht aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Biphenyldicarbonsäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalindicarbonsäure, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 4-Aminophenol;

Poly-(arylen-sulfide), wie Poly-(phenylensulfid), Poly-(phenylen-sulfid-ke-ton), Poly(phenylen-sulfid-sulfon);

Polyetherimide;

Vinyl Polymere und ihre Copolymere, wie Polyvinyl-acetat, Polyvinyl-chlorid; Polyvinylbutyral, Polyvinyliden-chlorid, Ethylen-vinyl-acetat Copolymere;

Polyacrylderivate, wie Polyacrylat und seine Copolymere, wie Polyethylacrylat, Poly-(n-butyl-acrylat), Polymethylmethacrylat, Polyethylmethacrylat, Poly-(n-butyl-methacrylat), Poly-(n-propyl-methacrylat), Polyacrylnitril, wasserunlösliche Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, wasserunlösliche Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymere, Acrylnitril-Copolymere, Methylmethacrylat-Styrol-Copolymere, Ethylen-Ethylacrylat-Copolymere, Acryl-Butadien-Styrol Copolymere;

Polyolefine wie Polyethylen, insbesondere High Density und Low Density Poly(ethylen), Polypropylen, chloriertes Low Density Poly(ethylen), Poly-(4-methyl-1-penten), Poly(styrol);

Wasserunlösliche Ionomere;

Poly(epichlorhydrin);

Furan Polymere, wie Poly(furan);

Zelluloseester, wie Zelluloseacetat, Zelluloseacetat-butyrat, Zellulosepropionat;

5 Silicone, wie Poly-(dimethyl-siloxan), Poly-(dimethyl-siloxan-co-phenylmethyl-siloxan);

Protein Thermoplasten;

10 sowie alle Mischungen und Legierungen (mischbare und unmischbare Blends) von zwei oder mehreren der genannten Polymere.

Polymere im Sinne der Erfindung umfassen auch Elastomere, die sich beispielsweise von einem oder mehreren der folgenden Polymere ableiten:

15

Bromierter Butyl-Kautschuk, Chlorierter Butyl-Kautschuk, Polyurethan-Elastomere, Fluorelastomere, Polyester-elastomere, elastomeres Polyvinylchlorid, Butadien/Acrylnitril-Elastomere, Silicon-Elastomere, Poly-(butadien), Poly-(isobutylen), Ethylen-propylen-Copolymere, Ethylen-propylen-
 20 dien-Terpolymere, sulfonierte Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere, Poly-(chloropren), Poly-(2,3-dimethylbutadien), Poly-(butadien-pentadien), chlorsulfonierte Poly-(ethylene), Poly-(sulfid)-Elastomere, Blockcopolymere, aufgebaut aus Segmenten amorpher oder (teil)kristalliner Blöcke wie Poly-(styrol), Poly-(vinyl-toluol), Poly-(t-butyl styrol), Polyester und ähnlichen und
 25 elastomeren Blöcke, wie Poly-(butadien), Poly-(isopren), Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Butylen-Copolymere, Ethylen-Isopren-Copolymere und deren hydrierte Abkömmlinge wie zum Beispiel SEBS, SEPS, SEEPS, und auch hydrierte Ethylen-Isopren-Copolymere mit erhöhtem Anteil an 1,2-verknüpften Isopren, Polyether, wie zum Beispiel die von Kraton Polymers
 30 unter dem Handelsnamen KRATON® vertriebenen Produkte.

Patentansprüche:

1. Die Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Mischungen aus mindestens zwei Komponenten umfassend die Schritte:
 - a) Vorlage der einzelnen Komponenten in Vorratsgefäßen,
 - b) Zuleitung jeder einzelnen Komponente mittels einer Fördereinrichtung für diese Komponente zu einer Mischeinrichtung,
 - c) Variation der Förderleistung mindestens einer Fördereinrichtung derart, dass diese Förderleistung periodisch zwischen einem unteren und einem oberen Grenzwert schwankt, und
 - d) Vermischen der einzelnen Komponenten in der Mischeinrichtung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Variation der Förderleistung einer Fördereinrichtung monoton steigend oder fallend ist und dass die Variation der Förderleistung aller weiteren Fördereinrichtungen periodisch ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Variation der Förderleistung verschiedener Fördereinrichtungen periodisch ist und dass die Frequenzen der Variationen sich voneinander unterscheiden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Variation der Förderleistung mindestens einer Fördereinrichtung, vorzugsweise aller periodischen Variationen, einer Sägezahnfunktion oder einer Sinusfunktion entspricht, deren Perioden bevorzugt zeitlich konstant sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Variation der Förderleistung mindestens einer Fördereinrichtung einer

periodischen Treppenfunktion entspricht, deren Perioden und Stufenlängen bevorzugt zeitlich konstant sind.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Perioden oder Stufenlängen der Variation der Förderleistungen der einzelnen Fördereinrichtungen ganzzahlige Vielfache einer Grundperiode sind, wobei vorzugsweise das Verhältnis zweier beliebiger Perioden oder Stufenlängen der Variation der Förderleistung der Fördereinrichtungen oder wobei vorzugsweise das Verhältnis einer Periode und einer Stufenlänge der Variation der Förderleistung zweier Fördereinrichtungen halbzahlig ist und insbesondere 0,5 oder 1,5 oder 2,5 beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Frequenzverhältnis zweier periodischer Variationen der Förderleistung zweier Fördereinrichtungen proportional der angestrebten Kompositionsgenauigkeit ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtförderleistung aller Fördereinrichtungen zeitlich konstant ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch mindestens eine Komponente eine Flüssigkeit, ein förderbarer Feststoffen und/oder ein Gas ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente eine Polymerschmelze ist und das mindestens eine weitere Komponente ein Additiv ist.
11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 umfassend die Elemente:
 - i) Vorratsgefäße für jede einzelne Komponente der herzustellenden Mischung,

- ii) Mischeinrichtung zum Vermischen aller Komponenten der herzustellenden Mischung;
- iii) Leitungen für die einzelnen Komponenten, die von jedem einzelnen Vorratsgefäß zu der Mischeinrichtung führen;
- iv) in jeder Leitung für jede einzelne Komponente vorgesehene Fördereinrichtungen, deren Förderleistung individuell einstellbar ist; und
- v) Steuereinrichtung für die Fördereinrichtungen, womit die Förderleistung jeder Fördereinrichtung unabhängig voneinander geregelt wird, und womit die Förderleistung mindestens einer Fördereinrichtung periodisch zwischen einem vorbestimmten unteren Grenzwert und einem vorbestimmten oberen Grenzwert schwankend eingestellt wird.

15

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischeinrichtung ein statischer Mischer ist.

20

13. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischeinrichtung ein Schneckenextruder ist.

14. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zur Herstellung von Substanzbibliotheken für das Hoch-Durchsatz-Screening und andere kombinatorische Methoden.

25

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Formkörper Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise in der Form von Folienbändern, Extrudatsträngen und aus diesen Extrudatsträngen hergestellten Granulaten.

30

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper in Form eines Extrudatstranges oder eines freitragenden Folienbandes vorliegt, aus dem durch Zerschneiden oder Stanzen oder durch Granulierung diskrete Fraktionen erzeugt werden.

Zusammenfassung

Verfahren und Vorrichtung zur kombinatorischen Herstellung von Mischungen sowie deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus einer Vielzahl von Komponenten sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Das Verfahren umfasst die Schritte

- a) Vorlage der einzelnen Komponenten in Vorratsgefäßen,
- b) Zuleitung jeder einzelnen Komponente mittels einer Fördereinrichtung für diese Komponente zu einer Mischeinrichtung,
- c) Variation der Förderleistung mindestens einer Fördereinrichtung derart, dass diese Förderleistung periodisch zwischen einem unteren und einem oberen Grenzwert schwankt, und
- d) Vermischen der einzelnen Komponenten in der Mischeinrichtung.

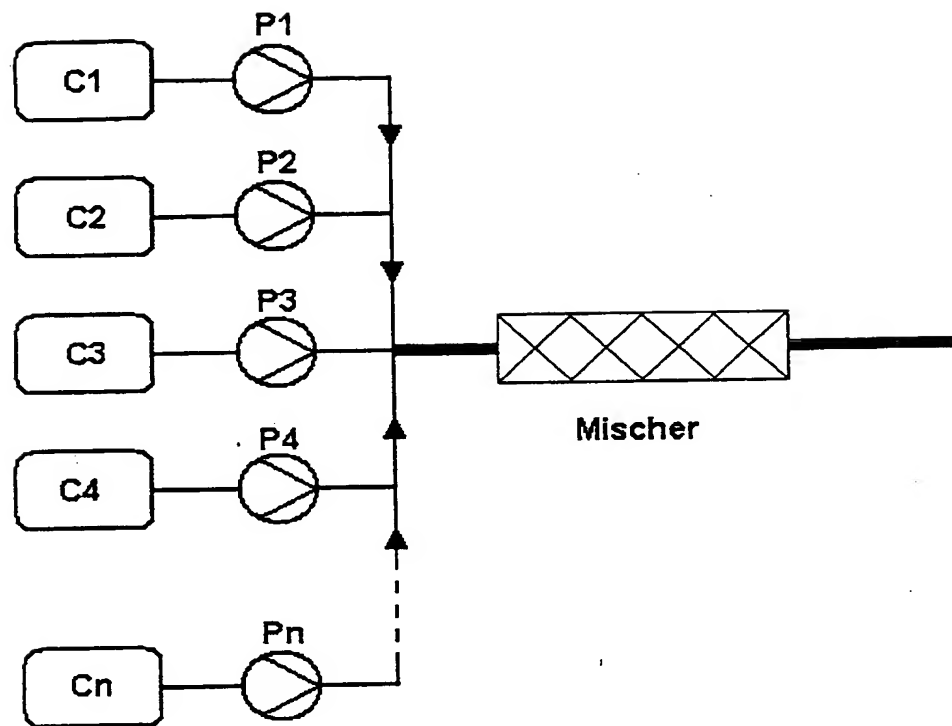
15

Die Erfindung kann beispielsweise angewandt werden zur Herstellung von Substanzbibliotheken für das Hochdurchsatz-Screening in der Kunststoff-

Industrie, insbesondere von Mischungen von Polymeren untereinander und von Mischungen von Polymeren mit Zusatzstoffen.

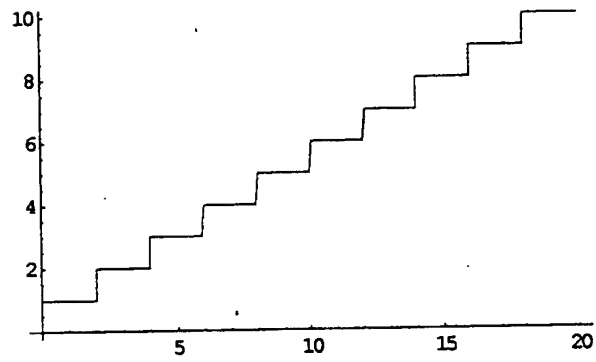
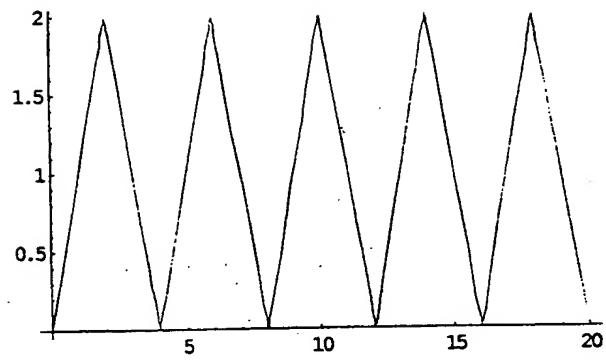
20

1/3



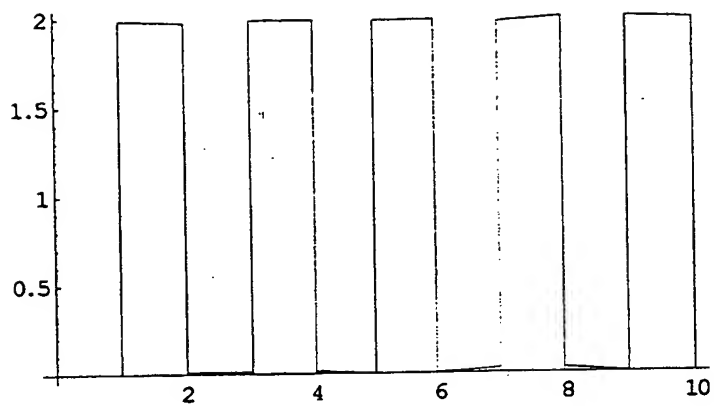
Figur 1

2/3



Figur 2a/2b

3/3



5

Figur 3